

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-68076

⑤Int.Cl.⁵C 09 K 11/00
H 05 B 33/14

識別記号

府内整理番号

F

7043-4H
8815-3K

⑥公開 平成4年(1992)3月3日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑦発明の名称 電界発光素子

⑧特 願 平2-183284

⑨出 願 平2(1990)7月10日

⑩発明者 左近 洋太 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑪発明者 大沼 照行 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑫発明者 橋本 充 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑬出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑭代理人 弁理士 池浦 敏明 外1名

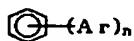
明細書

1. 発明の名称

電界発光素子

2. 特許請求の範囲

(1) 陽極および陰極と、これらの間に挿入された一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式(1)で表わされる有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。



(1)

(但し、Arは、置換又は非置換の炭素環式芳香環、置換又は非置換の複素環式芳香環を表わす。またnは3~6の整数を表わす。)

(2) 一般式(1)において、Arがフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ビリジル基又はチオフェニル基である請求項(1)の電光発光素子。

(3) 有機化合物層の層厚が0.05~0.5μmである請求項(1)又は請求項(2)の電界発光素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は発光性物質からなる発光層を有し、電界を印加することにより電界印加エネルギーを直接光エネルギーに変換でき、従来の白熱灯、蛍光灯あるいは発光ダイオード等とは異なり大面积の面状発光体の実現を可能にする電界発光素子に関するもの。

(従来の技術)

電界発光素子はその発光励起機構の違いから、(1)発光層内の電子や正孔の局所的な移動により発光体を励起し、交流電界でのみ発光する真性電界発光素子と、(2)電極からの電子と正孔の注入とその発光層内での再結合により発光体を励起し、直流電界で作動するキャリア注入型電界発光素子の二つに分けられる。(1)の真性電界発光型の発光素子は一般にZnSにMn、Cu等を添加した無機化合物を発光体とするものであるが、駆動に200V以上の高い交流電界を必要とすること、製造コストが高いこと、輝度や耐久性も不十分である

等の多くの問題点を有する。

(2)のキャリア注入型電界発光素子は発光層として薄膜状有機化合物を用いるようになってから高輝度のものが得られるようになった。たとえば、特開昭59-184393、米国特許4,539,507、特開昭63-295695、米国特許4,720,432及び特開昭63-264692には、陽極、有機質ホール注入輸送層、有機質電子注入性発光体および陰極から成る電界発光素子が開示されており、これらに使用される材料としては、例えば、有機質ホール注入輸送用材料としては芳香族三級アミンが、また、有機質電子注入性発光材料としては、アルミニウムトリスオキシン等が代表的な例としてあげられる。

また、Jpn.Journal of Applied Physics, vol. 27, p713-715には陽極、有機質ホール輸送層、発光層、有機質電子輸送層および陰極から成る電界発光素子が報告されており、これらに使用される材料としては、有機質ホール輸送材料としてはN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンが、また、有機質

電子輸送材料としては、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾールがまた発光材料としてはフタロペリノンが例示されている。

これらの例は有機化合物を、ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料として用いるためには、これらの有機化合物の各種特性を探求し、かかる特性を効果的に組み合わせて電界発光素子とする必要性を意味し、換言すれば広い範囲の有機化合物の研究開発が必要であることを示している。

さらに、上記の例を含め有機化合物を発光体とするキャリア注入型電界発光素子はその研究の歴史も浅く、未だその材料研究やデバイス化への研究が充分になされているとは言えず、現状では更なる輝度の向上、フルカラーディスプレーへの応用を考えた場合の青、緑および赤の発光色相を精密に選択できるための発光波長の多様化あるいは耐久性の向上など多くの課題を抱えているのが実情である。

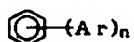
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記従来技術の実情に鑑みてなされた

ものであり、その目的は発光波長に多様性があり、種々の発光色相を呈すると共に耐久性に優れた電界発光素子を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記課題を解決するための発光層の構成要素について試意検討した結果、陽極および陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式(I)で表わされる有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子が、上記課題に対し、有効であることを見い出し、本発明を完成するに至った。



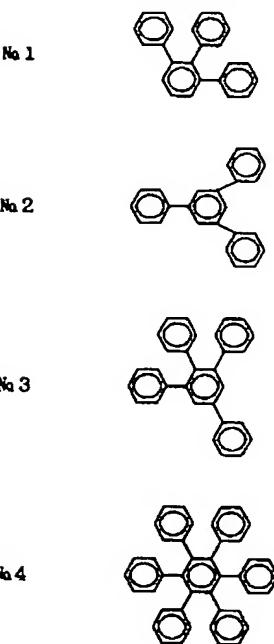
(I)

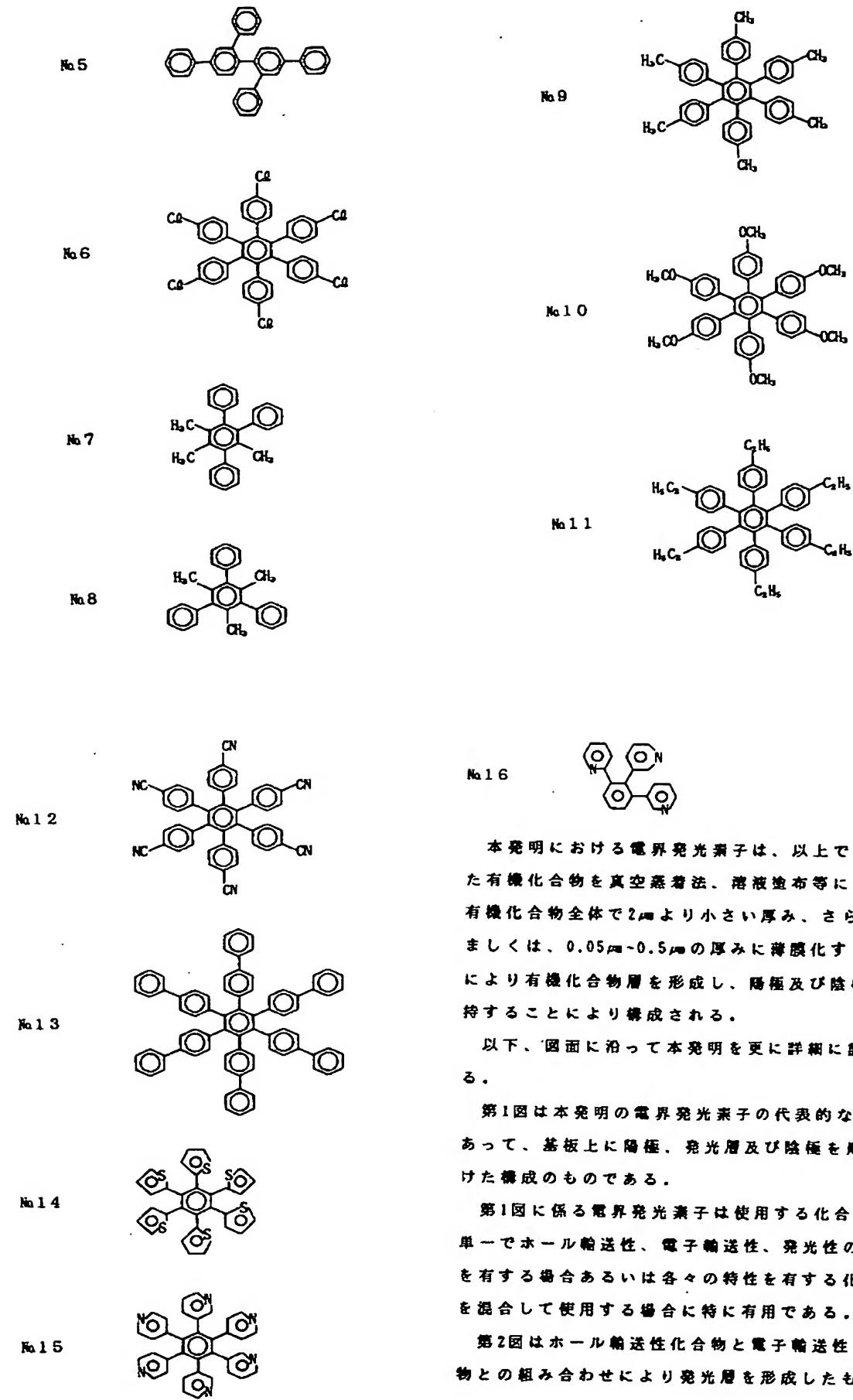
(但し、Arは、置換又は非置換の炭素環式芳香環、置換又は非置換の複素環式芳香環を表わす。またnは3-6の整数を表わす。)

一般式(I)において、Arとしては、たとえばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル

基、チオフェニル基等が挙げられる。

次に本発明で使用される一般式(I)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。





本発明における電界発光素子は、以上で説明した有機化合物を真空蒸着法、溶液塗布等により、有機化合物全体で $2\mu\text{m}$ より小さい厚み、さらに好ましくは、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化することにより有機化合物層を形成し、陽極及び陰極で挟持することにより構成される。

以下、図面に沿って本発明を更に詳細に説明する。

第1図は本発明の電界発光素子の代表的な例であって、基板上に陽極、発光層及び陰極を順次設けた構成のものである。

第1図に係る電界発光素子は使用する化合物が單一でホール輸送性、電子輸送性、発光性の特性を有する場合あるいは各々の特性を有する化合物を混合して使用する場合に特に有用である。

第2図はホール輸送性化合物と電子輸送性化合物との組み合わせにより発光層を形成したもので

ある。この構成は有機化合物の好みい特性を組み合わせるものであり、ホール輸送性あるいは電子輸送性の優れた化合物を組み合わせることにより電極からのホールあるいは電子の注入を円滑に行ない発光特性の優れた素子を得ようとするものである。なお、このタイプの電界発光素子の場合、組み合わせる有機化合物によって発光物質が異なるため、どちらの化合物が発光するかは一概的に定めることはできない。

第3図は、ホール輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物の組み合わせにより発光層を形成するものであり、これは上記の機能分離の考え方をさらに進めたタイプのものと考えることができる。

このタイプの電界発光素子はホール輸送性、電子輸送性及び発光性の各特性を適合した化合物を適宜組み合わせることによって得ることができるので、化合物の対象範囲が極めて広くなるため、その選定が容易となるばかりでなく、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるので、素子の

発光色相が多様化するといった多くの利点を有する。

本発明の化合物はいずれも発光特性の優れた化合物であり必要により第1図、第2図及び第3図の様な構成をとることができる。

また本発明においては、前記一般式(I)におけるArあるいは置換基の種類を適宜選定することによりホール輸送性の優れた化合物あるいは電子輸送性の優れた化合物の両者の提供を可能とする。

従って、第2図及び第3図の構成の場合、発光層形成成分として、前記一般式(I)で示される化合物の2種類以上用いても良い。

本発明においては、発光層形成成分として前記一般式(I)で示される化合物を用いるものであるが、必要に応じて、ホール輸送性化合物として芳香族第三級アミンあるいはN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン等を、また電子輸送性化合物として、アルミニウムトリスオキシン、またはペリレンテトラカルボン酸誘導体等を用いることができる。

本発明の電界発光素子は発光層に電気的にバイアスを付与し発光させるものであるが、わずかなピンホールによって短絡をおこし素子として機能しなくなる場合もあるので、発光層の形成には皮膜形成性に優れた化合物を併用することが望ましい。更にこのような皮膜形成性に優れた化合物とたとえばポリマー結合剤を組み合わせて発光層を形成することもできる。この場合に使用できるポリマー結合剤としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げができる。また、電極からの電荷注入効率を向上させるために、電荷注入輸送層を電極との間に別に設けることも可能である。

陽極材料としてはニッケル、金、白金、パラジウムやこれらの合金或いは酸化錫(SnO₂)、酸化錫インジウム(ITO)、浜化銅などの仕事関数の大きな金属やそれらの合金、化合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール等の導電性ポ

リマーなどを用いることができる。

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さな銀、錫、鉛、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、或いはこれらの合金が用いられる。陽極及び陰極として用いる材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましい。具体的には80%以上の光透過率を有することが望ましい。

本発明においては、透明陽極を透明基板上に形成し、第1図~第3図の様な構成とすることが好ましいが、場合によってはその逆の構成をとっても良い。また透明基板としてはガラス、プラスチックフィルム等が使用できる。

また、本発明においては、この様にして得られた電界発光素子の安定性の向上、特に大気性の水分に対する保護のために、別に保護層を設けたり、素子全体をセル中に入れ、シリコンオイル等を封入するようにしても良い。

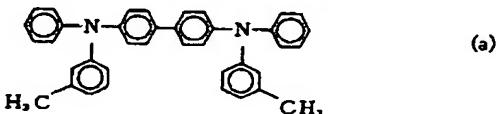
【実施例】

以下実施例に基いて、本発明をより具体的に説

明する。

実施例 1

ガラス基板上に大きさ $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 、厚さ500Åの酸化錫インジウム(ITO)による陽極を形成し、その上に下記構造式(a)で示されるベンジジン誘導体からなるホール輸送層500Å、前記化合物No.1からなる発光層1000Å、銀/マグネシウム合金(銀7.7原子パーセント、純度99.9%)からなる陰極1500Åを各々真空蒸着により形成し、第2図に示すような素子を作製した。蒸着時の真空中度は約 $1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 、基板温度は室温である。このようにして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続し、30Vの電圧を印加したところ電流密度 70mA/cm^2 の電流が素子に入れ、青色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。



この例より本発明で用いる前記化合物No.1は、

実施例 No	化合物 No	発光の色調
3	No.3	青色
4	No.4	青色

実施例 5

実施例1で用いた基板を用い、陽極上に前記化合物No.2からなる発光層1000Å、陽極として、銀/マグネシウム合金からなる陰極1500Åを各々、前記と同様な条件で、真空蒸着により作製した。この素子を実施例1と同様に駆動したところ、20Vで 20mA/cm^2 の電流が素子に入れ、青色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。

この例より本発明で用いる化合物No.2は、單一層でも発光素子として機能したことが理解される。

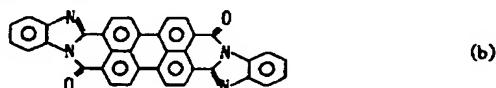
(発明の効果)

本発明の電界発光素子は有機化合物層の構成材料として前記一般式(1)で示される化合物を用いたことから、低い駆動電圧でも長期間にわたって輝度の高い発光を得ることが出来ると共に種々の色調を呈することが可能となる。

電子輸送性発光材料として機能したことが理解される。

実施例 2

発光層形成成分として前記化合物No.2を用い、かつ電子輸送層形成成分として下記一般式(b)で示されるに示すペリレン誘導体を用いた以外は、実施例1と同様にして陽極及び陰極で挟持し第2図に示すような素子を作製した。この素子を実施例1と同様に駆動したところ、20Vで 30mA/cm^2 の電流が素子に入れ、青色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。



この例より本発明で用いる化合物No.2はホール輸送性発光材料として機能したことが理解される。

実施例 3～4

実施例2で用いた化合物No.2のかわりに下記に示す化合物を用いた以外は、実施例2と同様に操作して下記の結果を得た。

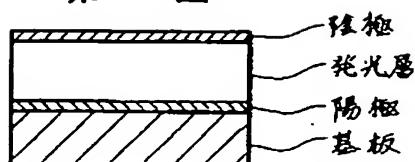
また素子の作成も真空蒸着法等により容易に行なえるので安価で大面積の素子を効率よく生産すること等の利点を有する。

4. 図面の簡単な説明

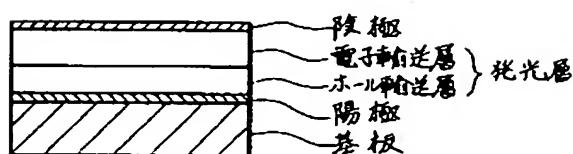
第1図～第3図は、本発明に係る電界発光素子の模式断面図である。

特許出願人 株式会社 リコ
代理人 井理士 池浦敏明
(ほか1名)

第 1 図



第 2 図



第 3 図

